Über die Polymerisation der Knallsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 3. Juli 1912

von

Artur Baumann

aus Heilbronn a. N.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Über die Polymerisation der Knallsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 3. Juli 1912

von

Artur Baumann

aus Heilbronn a. N.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Meinem Vater!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Heinrich Wieland, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545808_0032

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil:

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim . . 13

Isofulminursäure 17

Isocyanilsäure 22

Experimenteller Teil:

Formylchloridoxim und Ammoniak 27

Oxyfurazancarbonamidin 29

Isonitrosomalonamidamidoxim 30

Isonitrosomalonhydroxamsäureamidin 34

Cyanisonitrosoacethydroxamsäure 36

Isofulminursäure 37

Oxyisonitrosoisoxazolonimid 41

β-Isofulminursäure 43

Isocyanilsäure 43

Anhang 49

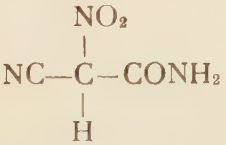
Einleitung.

Im Jahre 1894 fand Nef[1]) für die Knallsäure die Konstitution des Carbyloxims:

$$C{=}NOH$$

Diese Erkenntnis brachte nicht nur volle Klarheit in das bis dahin verschwommene Bild der komplizierten Reaktionsverhältnisse dieser Verbindung, sondern sie ermöglichte auch erst eine erfolgreiche Bearbeitung ihrer längst beobachteten merkwürdigen Polymerisationserscheinungen.

Zwar hatte schon Steiner[2]) 1876 für das älteste polymere Knallsäurederivat, für die von Liebig[3]) und Schischkoff beim Kochen von Knallquecksilber mit einer wässerigen Lösung von Chlorkalium erhaltene sogenannte Fulminursäure die richtige Formulierung angegeben, aber es liegt in dieser Verbindung ein ganz eigenartiger Fall, vielleicht besser gesagt Zufall von Polymerisation vor: Die erwähnte Reaktion führt nämlich zum Cyannitroacetamid,

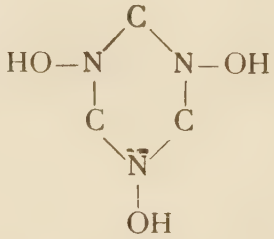


1) Ann. d. Chem. 280, 303.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 784 (1876).
3) Ann. d. Chem. 95, 282—291.

das zwar prozentuelle Zusammensetzung, sonst aber wenig mit der Knallsäure gemeinsam hat und höchstens in rein genetischer Beziehung den Namen Fulminursäure verdient. So kommt es, dafs deren Konstitution ganz unabhängig von der Kenntnis der Natur der Knallsäure sich bestimmen liefs. Von den übrigen aber, vor der Nefschen Arbeit beobachteten Knallsäurepolymeren konnten ihre Entdecker über Entstehung und Konstitution nicht viel mehr als primitive Vermutungen äufsern.

Als chemische Individuen waren so schon 10 Jahre vor der Aufklärung der Knallsäure ihre beiden direkten Polymeren, die Metafulminursäure (von ihrem Entdecker Isocyanursäure genannt) und die Isocyanilsäure von Scholvien[4]) beschrieben worden, der sie nebeneinander bei der spontanen Polymerisation der freien Knallsäure in ätherischer Lösung erhalten hatte.

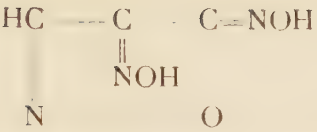
Für die Metafulminursäure hat Scholvien an der Hand einer Reihe von Salzen ihre trimolekulare Beschaffenheit erwiesen. Eine Vermutung über ihre Konstitution spricht erst Nef[5]) aus. Er hält sie für:



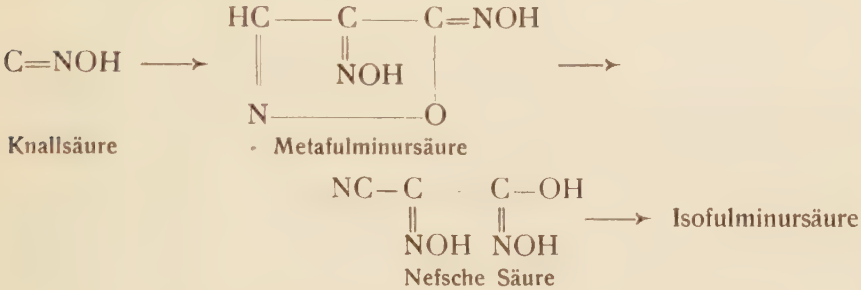
Diese schon an sich unwahrscheinliche Formulierung wurde durch eine spätere Arbeit von Wieland und Hefs[6]) hinfällig. Durch die Beobachtung nämlich, dafs die Metafulminursäure unter dem Einflufs von Alkali sich aufserordentlich leicht in die isomere Cyanisonitrosoacethydroxamsäure

umlagert, konnten sie ihr die endgültige Formel zuteilen:

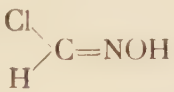
4) Journ. f. prakt. Chem. 32, 461 (1885).
5) Ann. d. Chem. 280, 316.
6) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1346—1363.



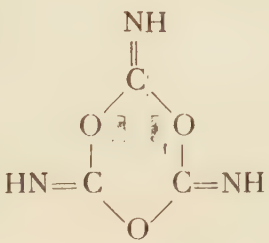
Die Kenntnis der stets über die Metafulminursäure entstehenden Cyanisonitrosoacethydroxamsäure verdanken wir Nef.[7]) Er hat mit der Isolierung dieser Verbindung einen wichtigen Beitrag zur Chemie der polymeren Knallsäuren geliefert. Sie bildet, wie er erkannte, die Muttersubstanz eines weiteren Polymeren, der sogenannten Isofulminursäure, deren Ableitung aus der Knallsäure also gegeben ist durch das Schema:



Die Isofulminursäure hatte Ehrenberg[8]) erhalten, als er Formylchloridoxim

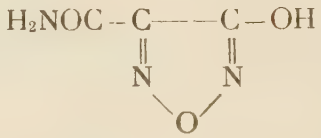


mit Ammoniak behandelte. Ihre Chemie bildete bisher einen der wenigen dunklen Punkte in dem ausgearbeiteten Gebiet der Knallsäuren. Ehrenberg schreibt ihr ohne Beweis die Konstitution



7) Ann. d. Chem. 280, 263 ff.
8) Journ. f. prakt. Chem. 30, 55 (1884).

zu. Eine Formel, die von Hantzsch später für das Cyamelid aufgestellt wurde. Die Formel hat schon deswegen wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil sie in gar keinem Zusammenhang zur Cyanisonitrosoacethydroxamsäure steht. Die sehr schwer zugängliche Ehrenbergsche Säure will später auch Nef[9]) in Händen gehabt haben und gibt ihr ohne jede weitere experimentelle Begründung die Konstitution:



wobei anzunehmen wäre, dafs bei dem Übergang der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure in Isofulminursäure eine Abspaltung von Wasser zwischen den beiden Oximgruppen und eine Aufnahme von Wasser an der Cyangruppe stattgefunden habe.

Ein weiteres damals bekanntes, ohne befriedigende Formel gebliebenes Polymeres, das in seinen Eigenschaften aufserordentliche Ähnlichkeit mit der Isofulminursäure Ehrenbergs zeigt, ist die von Scholvien[10]) bei der Selbstzersetzung der Metafulminursäure aufgefundene β-Isofulminursäure.

Weit ungeklärter liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Konstitution der Isocyanilsäure, der wegen ihrer überraschenden Reaktionen wohl interessantesten aus der Gruppe der polymeren Knallsäuren. Scholvien hat sie, wie erwähnt, neben der Metafulminursäure und zwar in verschwindender Ausbeute erhalten. Sie verwandelt sich unter dem Einfluſs von Alkali in das tiefrote Salz einer neuen, noch gänzlich ununtersuchten und rätselhaften Säure, die Scholvien ob ihrer Ähnlichkeit mit den Violuraten ohne jede weitere Anhaltspunkte in das Gebiet der Harnstoffklasse versetzt.

Diese letzteren Gebiete der Knallsäurechemie, die noch der Aufklärung harrten, habe ich im Anschluſs an die Arbeiten von Wieland vollends zu erschliefsen versucht. Es ist mir bei den beiden Isofulminursäuren vollständig, bei der Isocyanilsäure mit grofser Wahrscheinlichkeit gelungen.

---

9) Ann. d. Chem. 280, 327 (1894).
10) Journ. f. prakt. Chem. 32, 474.

Theoretischer Teil.

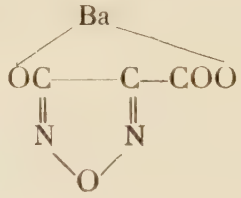
Wie oben berichtet, entsteht die Isofulminursäure von Ehrenberg bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim. Ammoniak wirkt nun auf Formylchloridoxim ebenso wie Alkalicarbonate[11]) Chlorwasserstoff abspaltend, ohne die Knallsäure zu verändern. Diese tritt also in freier Form auf und erleidet mit grofser Geschwindigkeit die Polymerisation zu Metafulminursäure. Wir haben also bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim eine Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Metafulminursäure (Metafulminursäure-Ammoniak Formylchloridoxim-Ammoniak). Es hat sich nun gezeigt, dafs bei dieser Umsetzung die Isofulminursäure an sich nur in ganz untergeordneter Menge entsteht, dafs das Hauptprodukt vielmehr im wesentlichen drei Substanzen bilden, bei denen Ammoniak an der Reaktion sich beteiligt hat.

Von diesen drei Körpern hat den ersten schon Ehrenberg isoliert und in seiner Zusammensetzung richtig erkannt. Sie ist $C_3H_4N_4O_2$. Die Summenformel unterscheidet sich also von dem Typus $C_3H_3N_3O_3$ durch ein Plus von Ammoniak und Minus von Wasser. Der Körper ist basischer Natur. Neben ihm habe ich der Menge nach stark hervortretend eine zweite basische Verbindung isoliert, die den bisherigen Bearbeitern dieses Gebiets entgangen ist. Sie ist im Gegensatz zu den anderen zwei Verbindungen gelb und unterscheidet sich vom Typus $C_3H_3N_3O_3$ um ein Plus von Ammoniak. Beide Verbindungen gehen, wie schon hier erwähnt sei, in glatter Reaktion beim Erwärmen in ammoniakalischer Lösung in die

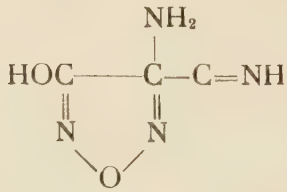
11) Hefs, Dissertation, München 1909, 126.

Ehrenbergsche Isofulminursäure über. Der dritte endlich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim entstehende Körper besitzt wie der gelbe die Summenformel $C_3H_6N_4O_3$. Da er bei dieser Reaktion nur in sehr geringer Menge auftritt, wurde er ebenfalls bisher nicht isoliert.

Auf dem Wege des Abbaus ist es bei den zwei ersten Verbindungen gelungen, die Konstitution festzulegen. Der erste, Ehrenbergsche Körper, geht beim Erhitzen mit Barytwasser unter heftiger Ammoniakentwicklung in das Baryumsalz der Oxyfurazancarbonsäure



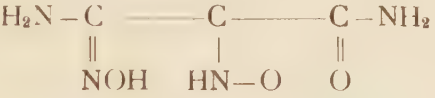
über, besitzt also mit Sicherheit die Konstitution des Oxyfurazancarbonamidins



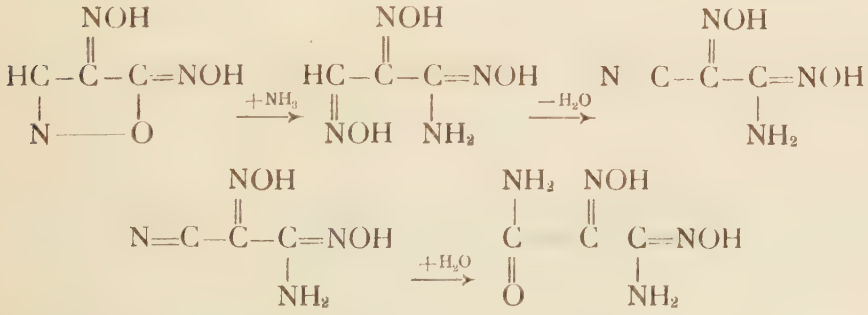
Weit schwieriger gestaltete sich die Aufklärung der zweiten, gelben Verbindung. Erst durch Einwirkung von salpetriger Säure gelang es, sie unter Stickoxydulentwicklung in eine Verbindung $C_3H_5N_3O_3$, in der offenbar also der Rest NOH durch Sauerstoff ersetzt worden war, überzuführen. Wir haben hier eine typische Reaktion der Amidoxime; dafs die neue Verbindung dieser Klasse angehört, zeigt aufserdem ihre Basizität und ihre intensive Eisenchloridreaktion. Der Abbau dieses Reaktionsproduktes mit Barytwasser gab schliefslich einen vollständigen Einblick in die Struktur des Amidoxims. Es wurden nämlich als Abbauprodukte die Isonitrosomalonamidsäure und neben ihr die Isonitrosomalonsäure selbst erhalten. Damit gelangen wir für das Amidoxim zu einer der beiden möglichen Konstitutionsformeln:

I. $H_2N-C(=NOH)-C(=NOH)-CH(=NOH)$ II. $H_2N-C(=NOH)-C(=NOH)-C(=O)-NH_2$

I ist aus verschiedenen Gründen, auf die ich noch eingehen werde, unwahrscheinlich, so dafs ihm wohl die Formel II gegeben werden mufs. Nun ist der durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltene Körper nicht identisch mit Isonitrosomalonamid, dagegen mit einer Verbindung, die mit dem Isonitrosomalonamid sehr nahe verwandt sein mufs, da sie neben ihm bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Malonamid entsteht.[12]) Da der Abbau des mit salpetriger Säure entstehenden Körpers nach meiner Feststellung zu Isonitrosomalonsäure bzw. zu ihrem Halbamid führt, so scheint mir, da Cistransisomerie ausgeschlossen ist, die Annahme einer Ringbildung an der Isonitrosogruppe am plausibelsten. Wir kommen damit zu folgendem Konstitutionsausdruck:

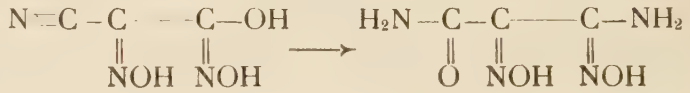


Was die Entstehung dieses Isonitrosomalonamidamidoxims anbelangt, so dürfte sie am einfachsten aus der Metafulminursäure auf folgende Weise abzuleiten sein. Durch Aminolyse wird die Sauerstoffbrücke des Isoxazolonringes gesprengt, während gleichzeitig die so freigelegte Aldoximgruppe über das Nitril zur Amidgruppe isomerisiert wird:

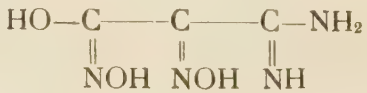


12) Annie Whiteley, Journ. of the chem. Soc. 77, 1043 (1900).

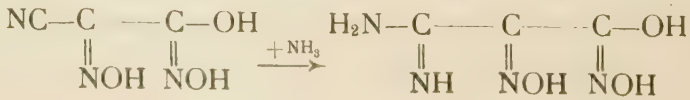
Nun entsteht dieses Amidoxim auffallenderweise auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Nefsche Cyanisonitrosoacethydroxamsäure. Man begegnet hier der Schwierigkeit für die Bildung der Amidoximgruppe eine Erklärung zu finden. Es bleibt kein anderer Ausweg, als eine Substitution des Hydroxyls an der Hydroxamsäuregruppe durch die Amidogruppe beizuziehen, eine Erklärung, die bei der sicher feststehenden Struktur der beiden Verbindungen vollauf gerechtfertigt erscheint. Die NH_2-Gruppe geht, wie leicht verständlich, aus einer teilweisen Hydrolyse des Cyankomplexes hervor



Die Entstehung des Amidoxims aus der Nefschen Säure schliefst die oben herangezogene Struktur I, die die Gruppe HC = NOH enthält, aus. Mit den beschriebenen Verbindungen hat jedoch, wie erwähnt, die Zahl der Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Formylchloridoxim ihren Abschlufs noch nicht gefunden. Es hat sich bei näherer Untersuchung gezeigt, dafs aus der Reaktion zwischen Ammoniak und der Nefschen Säure neben dem Amidoxim noch eine zweite isomere Verbindung von ebenfalls basischem Charakter hervorgeht, deren Konstitution erst mit der Kenntnis einer später zu beschreibenden Verbindung (Oxyisonitrosoisosazolonimid) scharf bewiesen werden kann. Sie sei hier vorläufig ohne weitere Beweisführung vorweggenommen. Es liegt in dieser Verbindung ein Malonsäurederivat vor, das den Typus eines Amidins und einer Hydroxamsäure vereinigt, von der Konstitution

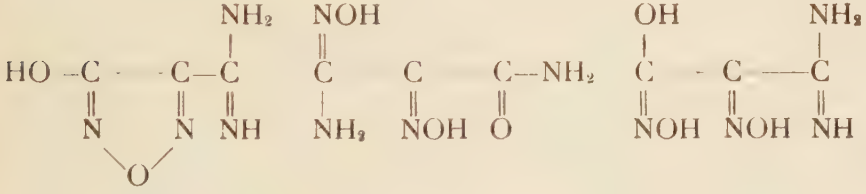


das sich von der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure durch einfache Ammoniakaddition an die Nitrilgruppe ableitet:



Wir hätten also in diesem Hydroxamsäureamidin die Vorstufe des zuerst beschriebenen Ehrenbergschen Amidins, das meinem Konstitutionsbeweis zufolge mit Oxyfurazancarbonamidin identisch ist. Indessen ist es nicht gelungen, die naheliegenden Beziehungen durch das Experiment zu verwirklichen, vielleicht weil die an der Wasserabspaltung beteiligten Isonitrosogruppen von der Hydroxamsäure andersartig, ungünstig räumlich orientiert sind. Auch dieser Körper geht bei längerer Einwirkung von salpetriger Säure in ein stickstoffärmeres Abbauprodukt über von basischem Charakter und von der Zusammensetzung $C_3H_5N_3O_3$. Diese Substanz hat demnach die Konstitution des Isonitrosomalonsäureamidins:

Diese Beobachtung über das Verhalten der Nefschen Säure gegen Ammoniak ermöglichte dann auch die Isolierung des Hydroxamsäureamidins aus den Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Formylchloridoxim, bei der Reaktion also, von der wir oben ausgegangen waren. Wir haben somit, um das bisherige Resultat zusammenzufassen, die folgenden drei Verbindungen aus der von Ehrenberg zuerst studierten Reaktion hervorgehen sehen:

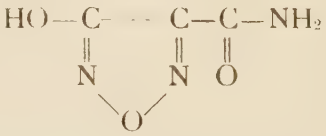


1. 2. 3.

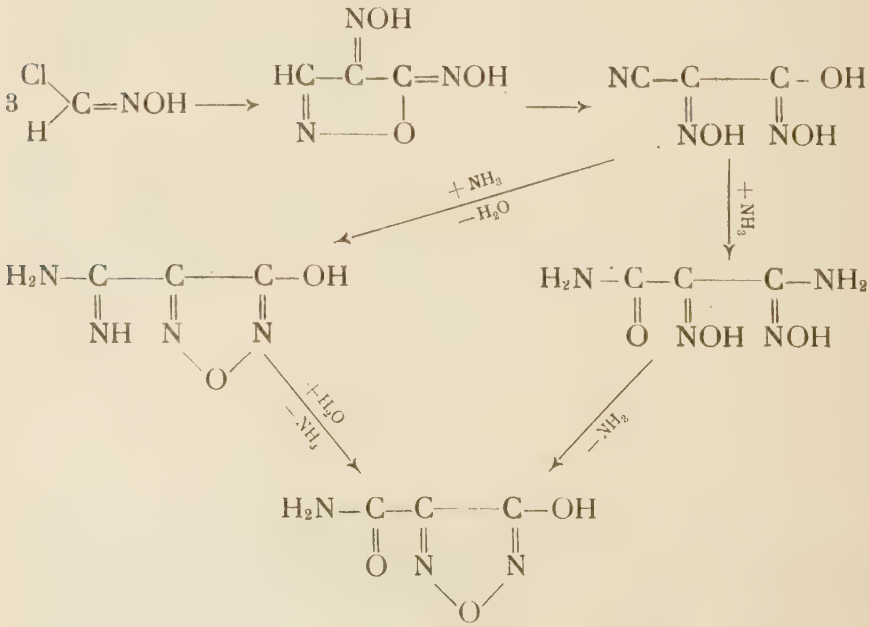
Über die Isofulminursäure.

Arbeitet man behufs Darstellung der Isofulminursäure unter den im experimentellen Teil beschriebenen subtilen Bedingungen, so ist es überaus schwierig, die gesuchte Substanz unter den Reaktionsprodukten aufzufinden. Dies gelang erst in befriedigender Weise, als man die isolierten, in ihrer Konstitution erkannten primären Einwirkungsprodukte unter die Verhältnisse brachte, unter denen

Ehrenberg seine Isofulminursäure isoliert hat. Ehrenberg hat sein Reaktionsgemisch der Einwirkung des Ammoniaks bei erhöhter Temperatur ausgesetzt. Es zeigte sich denn auch, dafs die beiden Hauptbestandteile, das Oxyfurazancarbonamidin und das Amidoxim, mit Ammoniak in der Hitze behandelt, in die Isofulminursäure übergehen. Dies ist auch der einzig gangbare Weg zu ihrer Darstellung. Diese Übergänge enthalten schon den Schlüssel zu ihrer Konstitution, die durch Abbau mit Barytwasser vollends mit absoluter Schärfe bewiesen wurde. Dabei entsteht unter Ammoniakabspaltung Oxyfurazancarbonsäure, als deren Amid somit die Isofulminursäure erscheint:



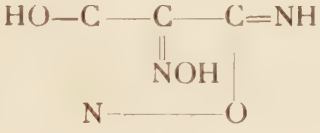
Sie besitzt also die von Nef vermutete Struktur. Ihre Entstehung wird durch die Formeln verständlich:



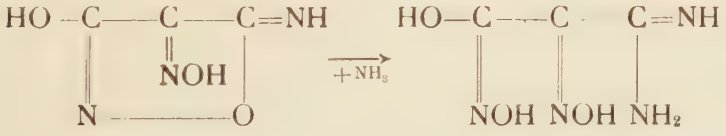
Daraus ergibt sich also, dafs die Isofulminursäure gar kein direktes Isomerisationsprodukt der polymer gewordenen Knallsäure

(Metafulminursäure) ist; dafs sie vielmehr durch eine Kette von Reaktionen mit einer gewissen Zufälligkeit auf die Zusammensetzung $C_3H_3N_3O_3$ gebracht wird.

Ich habe aufserdem eine verhältnismäfsig glatte Bildungsweise entdeckt, die von der Metafulminursäure direkt zur Isofulminursäure leitet. Es geschieht dies durch Einwirkung von Soda auf Metafulminursäure. Neben Isofulminursäure erhält man dabei, wie schon Hefs[13]) beobachtet hat, einen weiteren Vertreter der Gruppe $C_3H_3N_3O_3$, den ich jetzt durch nähere Untersuchung mit der hier bearbeiteten Gruppe von Verbindungen verknüpft habe. Die wässerige Lösung von Metafulminursäure, die man mit einer bestimmten Menge Soda versetzt hat, geht bei vorsichtigem Erwärmen in eine tiefrote Lösung eines Alkalisalzes über, aus der man mit Salzsäure die freie orangegelb gefärbte Säure fällen kann. Das Filtrat enthält die Isofulminursäure. Die orangefarbene Säure, die unter den gleichen Bedingungen auch aus der Nefschen Cyanisonitrosoacethydroxamsäure zu erhalten ist, besitzt ihrer durchsichtigen Bildungsweise und ihrem ganzen Charakter nach die Struktur eines Isoxazolons.

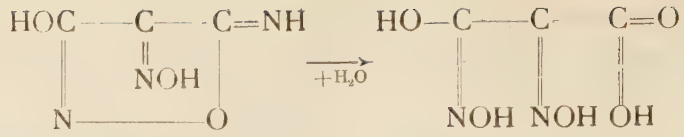


Es ist mir gelungen, diese sehr schwer zu reinigende Verbindung in einem einzelnen Fall vollständig analysenrein zu erhalten und durch ihre Umsetzung im Sinne der von Hefs angenommenen Struktur exakt aufzuklären. Die Verbindung geht nämlich mit Ammoniak in glatter Reaktion in die oben behandelte Isonitrosomalonamidinhydroxamsäure über,

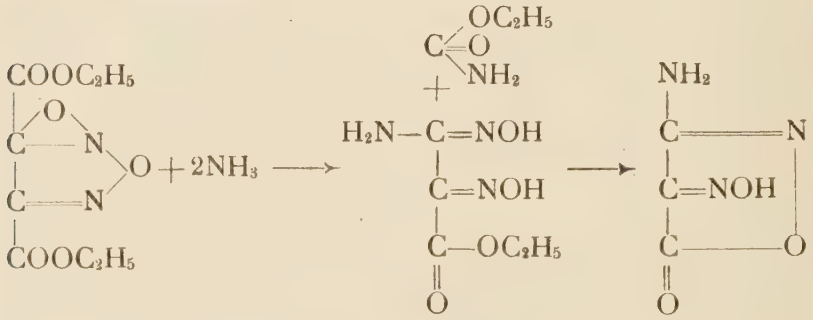


während verdünnte Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak die von Wieland und Gmelin entdeckte und beschriebene Isonitrosomalonhydroxamsäure entstehen läfst:

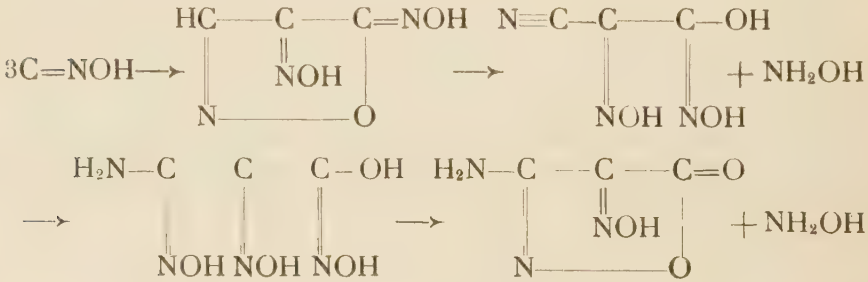
13) Hefs, Dissertation, München 1909, 134.



Diesem neuen Isoxazolonderivat steht ein isomeres von ganz ähnlichem chemischen Habitus gegenüber, in einer Verbindung, die von Wieland und Gmelin[14]) beim Abbau des Furoxandicarbonesters mit Ammoniak



und Wieland und Hefs[15]) fast gleichzeitig von der Knallsäure aus, nämlich aus Formylchloridoxim und Hydroxylamin über folgende Zwischenstadien erhalten hatten:

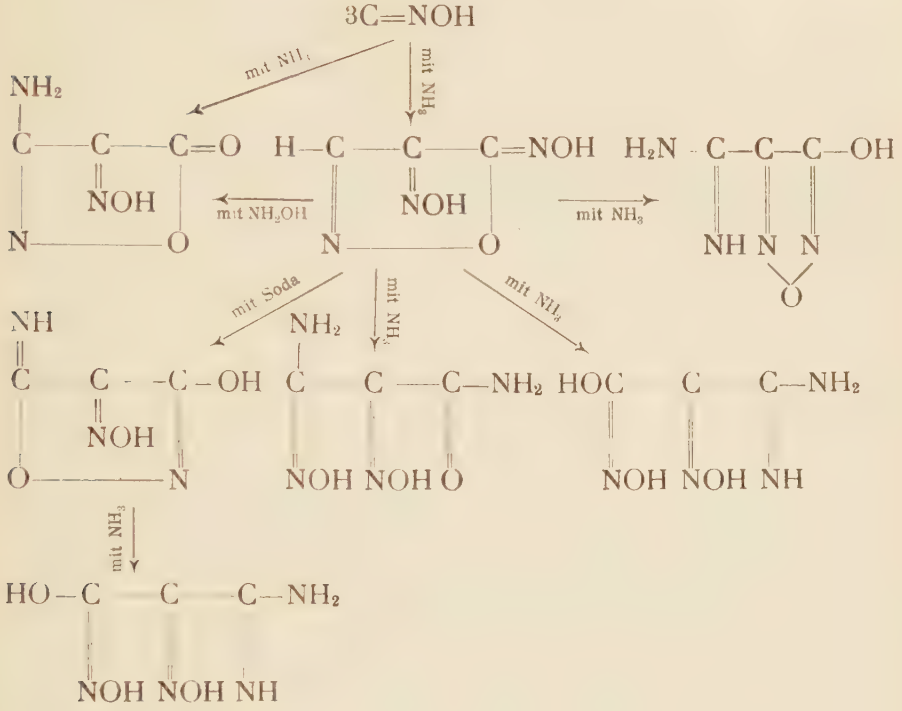


Es ist nicht ohne Interesse, dafs ich auch dieses Isomere aus den Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Formylchloridoxim isolieren konnte. Es ist mir nicht möglich, auf experimenteller Grundlage die Art und Weise seines Entstehens hier darzutun, doch dürfte sich

14) Ann. d. Chem. 367, 83.
15) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1351 (1909).

auf einem der soeben ausgeführten Reaktion ähnlichen Wege eine angemessene Erklärung finden.

Zur Übersicht über das Ausgeführte diene die Tabelle:

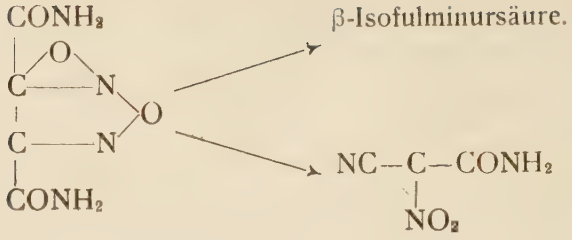


Über die β-Isofulminursäure.

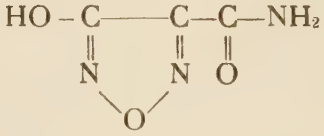
Scholvien[16]) hat gefunden, dafs die Metafulminursäure bei längerem Aufbewahren eine Veränderung erleidet. Sie geht dabei, wie er zeigte, in eine isomere Verbindung über, die er wegen ihrer der Ehrenbergschen Isofulminursäure aufserordentlich ähnlichen Eigenschaften β-Isofulminursäure nannte. Diese Verbindung glaubt später Ulpiani[17]) bei der Spaltung des Furoxandicarbonamids mit Ammoniak neben der Liebigschen Fulminursäure erhalten zu haben:

---

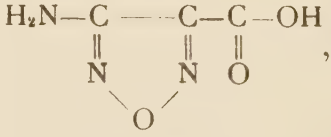
16) J. f. pr. Chem. 32, 474 (1885).
17) Gazz. chim. 35, 10 (1905).



Es ist mir nun gelungen, experimentell zu beweisen, dafs die Isofulminursäure identisch ist mit der Ehrenbergschen Verbindung, dafs ihr also die Konstitution des Oxyfurazancarbonsäureamids zukommt:



Der Körper jedoch, den Ulpiani in Händen hatte und der von mir nach seinen Angaben dargestellt wurde, weicht in seinen Eigenschaften wesentlich von der Isofulminursäure ab. Ihm kommt die Struktur der Amidofurazancarbonsäure zu



,

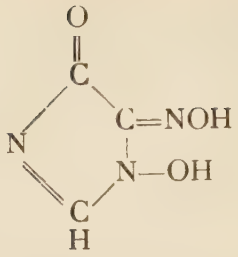
die auch von Ulpiani richtiger Weise ihr gegeben wird. Mit den Polymerisationsprodukten der Knallsäure hat aber dieser Typus $C_3H_3O_3N_3$ direkt nichts zu tun.

Isocyanilsäure.

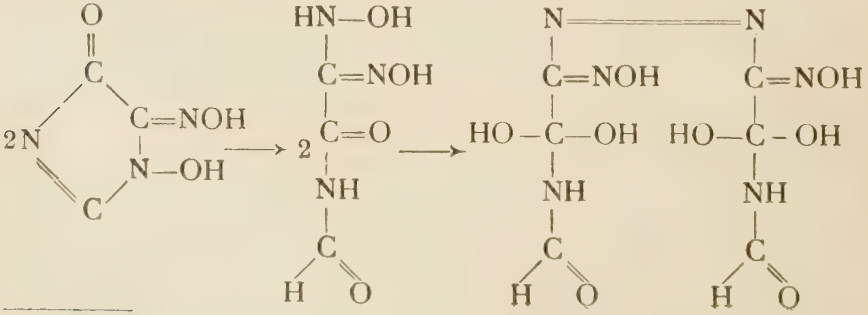
Bei der experimentellen Bearbeitung der Isocyanilsäure, der in chemischer Hinsicht wohl reizvollsten polymeren Knallsäure, bildete die Schaffung des Ausgangsmaterials das wichtigste und anfangs auch schwierigste Problem. Wie schon aus den Angaben von Scholvien

hervorgeht und wie auch eine Nachprüfung bestätigte, ist die Ausbeute auf dem von ihm eingeschlagenen Weg der Darstellung eine so verschwindend geringe, dafs es der kiloweisen Bearbeitung von Knallsilber bedurft hätte, um in den Besitz einiger Gramme von Isocyanilsäure zu kommen. Anfangs stand zu erwarten, dafs auch die Isocyanilsäure ebenso wie alle anderen polymeren (mit Ausnahme der Liebigschen Fulminursäure) aus der Metafulminursäure hervorgehe; daher bemühte ich mich zuerst, den vermeintlichen Übergang unter Mithilfe verschiedener Reagenzien auszuführen. Da eine Entstehung von Isocyanilsäure aus Metafulminursäure in keinem Fall zu bewirken war, so mufste jene Vermutung aufgegeben und die Isocyanilsäure als spontanes Polymerisationsprodukt der Knallsäure aufgefafst werden. Dadurch wurde die Lösung der Aufgabe auf Versuche dirigiert, die Polymerisationsreaktion der Knallsäure irgendwie katalytisch zu beeinflussen. Dies gelang denn auch nach vielen vergeblichen Versuchen dadurch, dafs man eine konzentrierte Knallnatriumlösung in konzentrierter Salpetersäure unter scharfer Kühlung tropfen liefs. Dieses Verfahren ermöglichte die Beschaffung solcher Mengen von Isocyanilsäure, dafs sie als Ausgangsmaterial für eine eingehende Untersuchung dienen konnte. Wenn dieselbe nicht vollständig zum Abschlufs kam, so lag das daran, dafs die neue Methode erst gegen das Ende der vorliegenden Arbeit hin aufgefunden wurde. Die Isocyanilsäure hat im Gegensatz zu den Polymeren der eben behandelten Reihe nur schwach saure Eigenschaften. Sie gibt keine Eisenchloridreaktion, besitzt keine Reduktionsfähigkeit und ist beständig gegen Säuren. Ihre charakteristischste Reaktion ist der Übergang ihrer gelbgefärbten Salze durch Kochen mit überschüssigem Alkali in eine neue schön kirschrot gefärbte Reihe von anderer Konstitution. Ich hegte anfangs die Vermutung, die Isocyanilsäure möchte das Hexoxim des Trichinoyls sein, weil mir in jenem merkwürdigen Übergang Anklänge an die Bildung der Krokonsäure aus dem Hexaoxybenzol vorzuliegen schienen. Die Molekulargewichtsbestimmung hat jedoch zugunsten der einfachen Zusammensetzung $C_3H_3O_3N_3$ entschieden.

Die Konstitutionsmöglichkeiten in der Malonsäurereihe waren durch die ausgiebige Bearbeitung erschöpft; es mufste hier offenbar ein ganz neuer Typus vorliegen. Einen kleinen Einblick verschaffte die Spaltung mit konzentrierter Salzsäure. Es entstanden Oxalsäure, Hydroxylamin und Ammoniak. Dieser Befund erlaubte folgende vorläufige Formulierung:

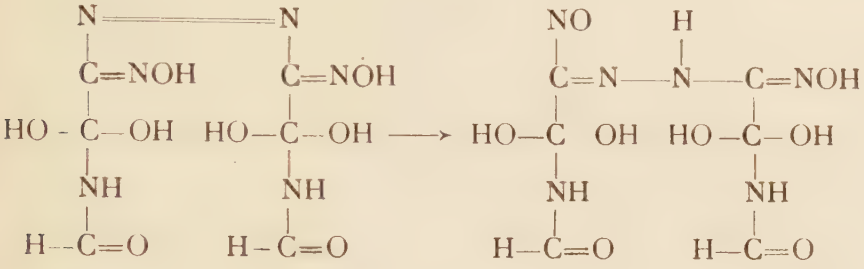


Sie leitet uns hinüber zum wichtigsten Reaktionsprodukt der Isocyanilsäure, zu dem roten Alkalisalz, dessen oben schon Erwähnung getan wurde. Scholvien, der die Reaktion schon beschrieben hat, nimmt an, dafs dabei Ammoniak abgespalten werde. Ich habe demgegenüber festgestellt, dafs die Reaktion im wesentlichen ohne Abgabe von Ammoniak vor sich geht, dafs vielmehr das Molekül im grofsen und ganzen dem Bestand nach intakt bleibt. Der Vorgang fügt sich auf Grund der oben provisorisch angenommenen Formel aufserordentlich klar dem Bilde einer Reaktion ein, die Wieland vor einigen Jahren ausführlich behandelt hat. Ich meine die Einwirkung von Alkalien auf Oxyamidoxime.[18]) Die angeführten farblosen Verbindungen werden im Gange dieser Reaktion unter Wasserabspaltung aus je einem Molekül in tiefgefärbte Azokörper verwandelt, die sich dann je nach den Bedingungen in die stabileren Azaurolsäuren isomerisieren. Die hier vorliegende Reaktion besitzt eine ganz auffallende Ähnlichkeit mit diesen Vorgängen und findet auch in der angenommenen Formel einen sehr plausiblen Ausdruck. Demnach würde durch die Einwirkung des Alkalis die Bindung zwischen dem hydroxylierten Stickstoff und dem solitären Kohlenstoffatom gesprengt und das so gebildete Oxyamidoxim würde der gleichen Veränderung unterliegen, die soeben skizziert wurde:



18) Ann. d. Chem. 353, 65.

Durch weitere Einwirkung des Alkalis isomerisiert sich dann der Azokörper zur Azaurolsäure unter Verschiebung der Doppelbindung:

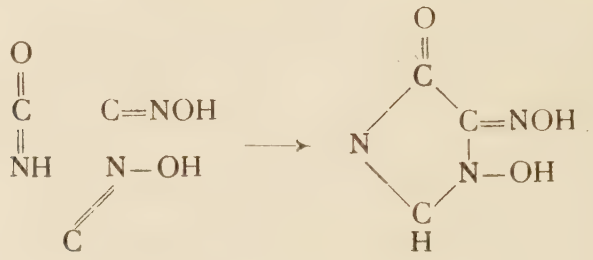


Die Isolierung und Untersuchung der dem beschriebenen Salze zugrunde liegenden Säure hat folgende Bestätigung für die angenommene Formulierung ergeben. Die Substanz enthält sicher ein System von gepaartem Stickstoff, denn die Reduktion liefert einen aufserordentlich oxydablen Leukokörper, der demnach ohne Zweifel dem Hydrazintypus angehören mufs. Damit steht im Einklang, dafs bei der Zersetzung der Säure durch Kochen mit Wasser Stickstoff abgespalten wird. Desgleichen wird die reduzierende Wirkung der Säure gegen ammoniakalische Silberlösung durch die vorhandenen Formylgruppen illustriert, die andererseits auch wieder sehr deutlich das Auftreten von Blausäure bei der Spaltung der roten Säure durch Mineralsäuren erklären. Schliefslich entsteht hiebei noch Oxalsäure, was sich ohne weiteres aus der angegebenen Struktur ableiten läfst.

Ein scharfer Beweis ist für die Konstitution der Isocyanilsäure durch die vorliegende Untersuchung, die wegen Abschlusses der Arbeit nicht ganz zu Ende geführt werden konnte, nicht erbracht. Ich glaube aber doch, dafs die beigebrachten Argumente ihr einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit verschaffen werden.

Was endlich die Entstehung der Isocyanilsäure durch spontane Isomerisation der Knallsäure anlangt, so ersieht man aus der Formel, dafs sie sich kombiniert aus zwei Molekülen C NOH und einem Molekül Isocyansäure. Es ist verständlich und durch die Entstehung von Harnstoffderivaten vielfach bestätigt, dafs die Knallsäure sehr leicht die Beckmannsche Umlagerung zur Isocyansäure erfahren kann:

Die entstandene Isocyansäure wird sich dann mit zwei Molekülen Knallsäure zu dem stabilen Molekül der Isocyanilsäure zusammenlegen:



Experimenteller Teil.

Formylchloridoxim und Ammoniak.

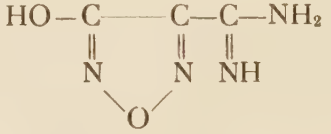
Das Formylchloridoxim wurde nach den Angaben von Hefs[19]) dargestellt. Zu der auf diesem Wege aus 24 g Knallsilber erhaltenen Ätherlösung von Formylchloridoxim wurden 70 ccm Ammoniak (17 g NH_3 in 0,1 Liter H_2O) unter starker Kühlung allmählich zugetropft. Je drei solcher Portionen wurden in einen Scheidetrichter gebracht und ihre wässerige Lösung nach tüchtigem Schütteln samt etwa ausgeschiedenem sekundärem Ammonsalz der Nefschen Säure vom Äther abgetrennt. Die wäfsrig ammoniakalische Lösung in einer grofsen Porzellanschale an der Luft stehen gelassen, schied bald gelbe kristalline Massen aus, von denen erst nach dem Verdunsten fast aller Flüssigkeit abgesaugt wurde (ca. 5 Tage). Ihr Filtrat besteht der Hauptsache nach aus Salmiak und einer öligen Verbindung, die ich nicht weiter untersuchte, die aber auch Ehrenberg erwähnt und nach der Formel $C_3H_7N_5O_3$ zusammengesetzt findet. Das Gemisch der festen Produkte (10 g) kann mit Ammoniak, besser noch mit Essigsäure, auf seine Bestandteile verarbeitet werden. Es wird zu diesem Zweck durch Verreiben mit Essigsäure (ca. 25 proz.) tüchtig extrahiert und dann von dem fast rein weifsen Rückstand abgesaugt. Die essigsauren Filtrate werden mit fester Soda genau neutralisiert, wobei das intensiv gelbe Isonitrosomalonamidamidoxim wunderschön auskristallisiert (ca. 5,5 g). Saugt man bald darauf ab, so kristallisieren aus dem Filtrat nach längerem Stehen geringe

19) Hefs, Dissertation, München 1909, 125.

Mengen des farblosen Isonitrosomalonhydroxamsäureamidins aus (vgl. unten).

Der von der Essigsäure nicht gelöste kaum gefärbte Anteil des Reaktionsgemischs von Formylchloridoxim und Ammoniak wurde mit verdünnter Salzsäure extrahiert und vom Ungelösten abgesaugt. Auf dem Filter blieben geringe Mengen (ca. 0,5 g) eines Isocyanilsäurederivates, die von vielen Portionen gesammelt wurden und später besprochen werden sollen. Das Salzsäurefiltrat wurde mit festem Natriumacetat so lange versetzt, bis das Oxyfurazancarbonamidin auskristallisierte (ca. 2,2 g).

Oxafurazancarbonamidin.



Das auf die beschriebene Weise erhaltene Rohprodukt wird am besten so gereinigt: Man kocht es mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, filtriert und fällt nach dem Erkalten mit festem Natriumacetat. So bekommt man es in schönen breiten weifsen Nadeln, die sich am Licht etwas bräunen. Im Schmelzröhrchen verkohlen sie allmählich.

0,2036 g Subst.: 0,2119 g CO_2, 0,0538 g H_2O.
0,1597 g Subst.: 64,4 ccm N (22°, 720 mm).

$C_3H_4N_4O_2$:

Ber.:	C 28,12	H 3,12	N 43,75.
Gef.:	C 28,38	H 2,96	N 44,08.

Eigenschaften: Das Oxyfurazancarbonamidin ist fast unlöslich in kaltem Wasser, beim Kochen löst es sich. Es löst sich in Natronlauge farblos und kommt beim vorsichtigen Neutralisieren mit Salzsäure wieder heraus. Desgleichen ist es löslich in Salzsäure, in Schwefelsäure und ist aus der sauren Lösung wieder fällbar mit Natriumacetat oder Natriumnitrit. Unlöslich in Essigsäure und Soda. Beim Erhitzen auf dem Spatel verbrennt es unter Hinterlassung von Kohle. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder Barytwasser tritt heftige Ammoniakentwicklung auf. Das Baryumsalz verpufft in der Flamme. — Mit Silbernitrat liefert der Körper auf Zusatz einer Spur von Ammo-

niak ein schneeweifses flockiges Silbersalz, das sich in überschüssigem Ammoniak löst. — Mit Eisenchlorid in der Kälte keine, beim Erwärmen der wäfsrigen Lösung sehr schwache Färbung. — Mit wenig Wasser und Schwefelsäure entsteht ein schneeweifses kristallines Sulfat, das sich in mehr Wasser löst. — Im übrigen sind die Angaben Ehrenbergs vollkommen zu bestätigen. Das Oxyfurazancarbonamidin reagiert auch beim Stehen nicht mit salpetriger Säure.

Abbau des Oxyfurazancarbonamidins mit Barytwasser.

Um das ausgetriebene Ammoniak quantitativ bestimmen zu können, wurde die Reaktion im Wasserstoffstrom ausgeführt. Das im Kipp entwickelte Wasserstoffgas passierte zunächst je eine Waschflasche mit Kalilauge und Schwefelsäure, kam dann in einen Rundkolben, der auf einem Babotrichter erhitzt und in dem die Zersetzung des Oxyfurazancarbonamidins vorgenommen wurde und von hieraus in eine mit $^1/_{10}$n-Schwefelsäure beschickte Vorlage. 1 g Oxyfurazancarbonamidin wurde mit 100 ccm Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. In der Vorlage befanden sich 200 ccm $^1/_{10}$n-Schwefelsäure. Dieselben verbrauchten zur Rücktitration 44 ccm $^1/_{10}$n-Kalilauge. Wenn ein Molekül Oxyfurazancarbonamidin zwei Moleküle Ammoniak abspaltet, ergibt sich daraus das Resultat:

Gef.: 0,265 g abgesp. Ammoniak.
Ber.: 0,264 g abgesp. Ammoniak.

Im Rundkolben schied sich das Baryumsalz der Oxyfurazancarbonsäure aus, von dem heifs abgesaugt und das nacheinander mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen wurde. Ausbeute: 2,05 g (99% der Theorie). Eine Stickstoffbestimmung des Baryumsalzes ergab:

0,2170 g Subst.: 19,8 ccm N (21°, 726 mm).

$C_3N_2O_4Ba$:

Ber.: N 10,56. Gef.: N 10,12.

8,5 g des auf solche Weise gewonnenen weifsen Baryumsalzes wurden unter Kühlung mit Salzsäure versetzt (man mufs einen ziemlichen Überschufs von Salzsäure nehmen, weil sonst das saure Baryumsalz auskristallisiert) und die Lösung im Exsikkator eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol einige Male extrahiert

und hinterliefs dabei reines Baryumchlorid. Aus dem alkoholischen Auszug kristallisierte beim Eindampfen im Exsikkator die Oxyfurazancarbonsäure[20]) in schneeweifsen, sehr hübschen eisblumenartigen Kristallen vom Smp. 175° (unter Gasentwicklung) aus. Ausbeute: ca. 3 g.

I 0,1416 g Subst.: 0,1457 g CO_2, 0,0224 g H_2O.
0,0829 g Subst.: 16,40 ccm N (27°, 721 mm).
II 0,2547 g Subst.: 0,2622 g CO_2, 0,0363 g H_2O.
0,1136 g Subst.: 22,40 ccm N (19°, 704 mm).

$C_3H_2N_2O_4$:

Ber.:	C 27,69	H 1,53	N 21,35.
Gef.: I	C 28,06	H 1,77	N 21,35.
Gef.: II	C 28,07	H 1,59	N 21,54.

Isonitrosomalonamidamidoxim.

Der Körper wird am besten so gereinigt, dafs man ihn in Ammoniak löst und die filtrierte Lösung unter Kühlung mit Eisessig neutralisiert. Auch kann er in Salzsäure gelöst und mit fester Soda wieder gefällt werden. Er resultiert in beiden Fällen in grofsen intensiv gelben Nadeln. Aus Wasser ist er nur unter starken Verlusten umzukristallisieren, da er hiebei unter heftiger Ammoniak- und Blausäureentwicklung teilweise Zersetzung erleidet. Im Schmelzröhrchen verpufft der Körper bei 170° plötzlich, ohne sich vorher irgendwie verändert zu haben, unter Bildung einer weifsen Rauchwolke.

I 0,2314 g Subst.: 0,2054 g CO_2, 0,0852 g H_2O.
0,1658 g Subst.: 58,4 ccm N (17°, 717 mm).
II 0,1413 g Subst.: 0,1291 g CO_2, 0,0545 g H_2O.
0,2383 g Subst.: 83,0 ccm N (24°, 721 mm).

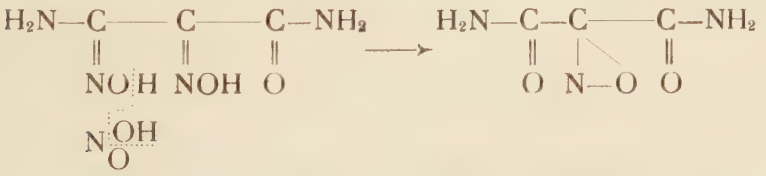
$C_3H_6O_3N_4$:

Ber.:	C 24,66	H 4,11	N 38,35.
Gef.: I	C 24,21	H 4,11	N 39,01.
Gef.: II	C 24,92	H 4,31	N 37,98.

20) Hantzsch und Urbahn, B. 28, 765 (1895).

Gegen Reagenzpapier reagiert die Verbindung neutral. Sie besitzt in ihren Reaktionen saure und basische Eigenschaften. Beim Erwärmen mit Natronlauge, weniger stark auch schon in der Kälte, tritt starke Ammoniakentwicklung auf, dabei geht die gelbe Farbe der Lösung in eine tiefrote über.

Der Körper löst sich leicht in Natronlauge, Soda, Salzsäure, Essigsäure. In kaltem Wasser ist er schwer löslich. Mit Eisenchlorid gibt er intensive braunrote, an der Einfallstelle stark karmoisinrote Färbung. Dieselbe verschwindet auch mit viel Salzsäure nicht, sondern geht in rot über. Mit Silbernitrat liefert er ein gelbes Silbersalz, das in Ammoniak leicht löslich ist. Diese Lösung wird beim Erwärmen auf dem Wasserbad stark reduziert. — Mit salpetriger Säure reagiert das Amidoxim unter starker Gasentwicklung. Bei diesem Versuch wurden 2 g der Verbindung mit sehr wenig Wasser und 4 ccm starker Salzsäure versetzt. In die klare Lösung wurde unter guter Kühlung Natriumnitritlösung (1 : 2) getropft bis zum Aufhören der starken Orangefärbung beim Einfallen eines jeden Tropfens und bis die Lösung Jodkaliumstärkepapier dauernd deutlich bläute. Das bei der Reaktion auftretende Gas wurde im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. (Es wurde im Kohlendioxydstrom gearbeitet.) Das Gas erwies sich als reines Stickoxydul (Entzündung eines glimmenden Holzspahnes; mit Luft gemischt keine Färbung). Aus der Lösung schied sich bald ein in schönen Nadeln kristallisierender Körper aus (0,7 g). Wenn dem gelben Ausgangsmaterial die oben angenommene Struktur zukommt, ist er durch Ersatz der Oximgruppe durch Sauerstoff entstanden, wobei die Metamorphose der zweiten Oximgruppe unter Umständen auch erst während der Reaktion mit salpetriger Säure sich ereignet hat:



Die neue Verbindung deckt sich in ihren Eigenschaften mit der Verbindung, die M. A. Whiteley aus Malonamid resp. Isonitrosomalonamid und salpetriger Säure erhalten hat. Sie läfst sich sehr gut aus Wasser umkristallisieren. Die dabei resultierenden schönen, kaum gefärbten grofsen Nadeln verlieren beim Trocknen im Vakuum

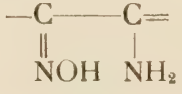
mit dem Wasser auch den Glanz und werden dabei absolut weifs. Sie verpuffen im Schmelzröhrchen bei 215° plötzlich (vorher Dunkelfärbung).

I 0,1056 g Subst.: 0,1070 g CO_2, 0,0382 g H_2O.
II 0,1649 g Subst.: 0,1661 g CO_2, 0,0548 g H_2O.
III 0,1564 g Subst.: 0,1591 g CO_2, 0,0531 g H_2O.
0,2366 g Subst.: 69,8 ccm N (18°, 713 mm).

$C_3H_5O_3N_3$:

Ber.:	C 27,48	H 3,71	N 32,06.
Gef.:	I C 27,64	H 4,04	—
Gef.:	II C 27,47	H 3,71	—
Gef.:	III C 27,74	H 3,79	N 32,38.

Eigenschaften: Der Körper gibt mit Eisenchlorid intensiv braune Färbung. Auf dem Platinblech verkohlt er. Er ist in Natronlauge mit gelber Farbe löslich und kristallisiert beim Ansäuern mit Salzsäure wieder aus; ein Überschufs von Salzsäure löst ihn nicht. Barytwasser löst ihn nicht in der Kälte, beim Kochen scheidet sich unter mächtiger Ammoniakentwicklung ein schwach gelb gefärbtes Baryumsalz aus. Er gibt die für Isonitrosomalonamid[21]) charakteristische tiefblaue Färbung mit Eisenvitriol und Natriumacetat nicht. Die Farbenreaktion scheint ein Charakteristikum der Gruppe



zu sein, die auch das unten beschriebene Isomere der vorliegenden Verbindung zeigt. Ihr Fehlen scheint mir mit ein Beweis für die Veränderung an der Isonitrosogruppe zu sein.

Abbau des Pseudo-Isonitrosomalonamids mit Barytwasser.

3 g der Verbindung wurden mit 250 ccm kaltgesättigten Barytwassers auf dem Babotrichter am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt, das ausgeschiedene Baryumsalz (5,9 g) in 25 ccm Salzsäure gelöst und die Lösung im Ex-

21) Conrad und Schulze, B. 42, 732 (1909).

sikkator zur Trockene verdampft. Die ihrerseits eingedampften alkoholischen Auszüge des Rückstandes gingen beim Extrahieren mit Äther nur teilweise in Lösung. Vom Ungelösten (1,1 g), das sich als Isonitrosomalonamidsäure erwies, wurde abgesaugt, aus den Ätherfiltraten Isonitrosomalonsäure (0,9 g) isoliert.

Isonitrosomalonamidsäure. Das Rohprodukt liefs sich aus Ätherbenzol umkristallisieren und bildete dann schneeweifse Kristalle, die bei 137° im Schmelzröhrchen sich unter Gasentwicklung zersetzten. Auf dem Spatel in die Flamme gehalten verpufften sie leicht. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1603 g Subst.: 0,1599 g CO_2, 0,0458 g H_2O.
0,1221 g Subst.: 22,5 ccm N (16°, 726 mm).

$C_3H_4O_4N_2$:

Ber.:	C 27,27	H 3,03	N 21,21.
Gef.:	C 27,20	H 3,19	N 20,80.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, beim Verdunsten desselben bleibt sie undeutlich kristallin zurück. Ihre wässerige Lösung reagiert sauer auf Kongo- und Lackmus-Papier. Mit Eisenchlorid rotbraune Färbung, namentlich auf Zusatz einer Spur Ammoniak. Weifses Silbersalz, das erst auf Zusatz einer Spur Ammoniak völlig ausfällt, vom geringsten Überschufs von Ammoniak aber gelöst wird. Diese Lösung wird beim Kochen reduziert. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt die Säure Ammoniak. Mit Salzsäure Blausäure.

Isonitrosomalonsäure. Die oben erwähnten Ätherextrakte hinterliefsen beim Eindampfen einen schön weifsen kristallinen Körper, der durch Umkristallisieren aus Ätherbenzol sich reinigen läfst. Zersetzungspunkt 131° unter heftiger Gasentwicklung. Eine Stickstoffbestimmung des Rohproduktes ergab:

0,1158 g Subst.: 11,4 ccm N (17°, 724 mm).

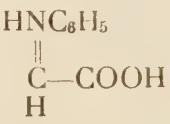
$C_3H_3O_5N$:

Ber.: N 10,52. Gef.: N 11,04.

Die Eigenschaften der Verbindung stimmen mit den Angaben Baeyers[22]) über Isonitrosomalonsäure überein. Sie ist spielend

22) Ann. d. Chem. 131, 293.

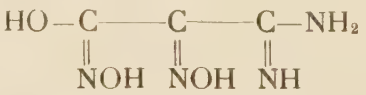
löslich in Wasser; beim Verdunsten desselben resultieren weifse, auf beiden Seiten zugespitzte Nadeln. Die wässerige Lösung reagiert sauer auf Lackmus- und Kongo-Papier. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydroxylamin abgespalten (Reduktion von Fehlingscher Lösung). Eine Probe des Körpers wurde mit Schwefelsäure erhitzt und zu der Lösung Phenylhydrazin gegeben. Dabei kristallisierte Phenylhydrazonessigsäure



aus. Smp. 141° (nach dem Umkristallisieren aus Wasser).

Beim trocknen Erhitzen im Röhrchen entwickelt die Isonitrosomalonsäure Blausäure. Auf dem Spatel verpufft[23]) sie in der Flamme. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid und einer Spur Ammoniak Rotfärbung. Mit Silbernitrat weifses Silbersalz, ein Tropfen Ammoniak vermehrt den Niederschlag, der sich in mehr Ammoniak löst. Diese Lösung wird beim Kochen reduziert. Das Silbersalz verpufft sehr lebhaft in der Flamme.

Isonitrosomalonhydroxamsäureamidin.



Besser als aus Formylchloridoxim und Ammoniak wird diese Verbindung aus der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure gewonnen. Man läfst zu diesem Zweck die Nefsche Säure mit Ammoniak in einer Schale so lange an der Luft stehen, bis die Flüssigkeit fast verdunstet ist. Dann wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das erhaltene feste Produkt besteht etwa aus gleichen Teilen Isonitrosomalonamidamidoxim und Isonitrosomalonhydroxamsäureamidin. Man trennt diese beiden Körper durch fraktionierte Kristallisation. Zu diesem Zweck wird das Gemenge in Salzsäure möglichst konzentriert

23) Siehe hiezu H. Goldschmidt und V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1621.

gelöst und nach dem Filtrieren die Lösung mit Natriumacetat versetzt. Dabei fällt das gelbe Isonitrosomalonamidamidoxim sofort fast vollständig aus. Es wird abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisiert allmählich das weifse Isonitrosomalonhydroxamsäureamidin aus. Zu seiner Reinigung wird es nochmals in Salzsäure gelöst und mit wenig fester Soda zur Kristallisation gebracht.

In der besten Ausbeute entsteht die Verbindung aus Oxyisonitrosoisoxazalonimid[24]) und Ammoniak.

Ein auf diesem Wege dargestelltes Produkt ergab folgende Analysenresultate:

0,1434 g Subst.: 0,1306 g CO_2, 0,0544 g H_2O.
I 0,1077 g Subst.: 37,4 ccm N (19°, 717 mm).
II 0,2008 g Subst.: 68,9 ccm N (20°, 723 mm).

$C_3H_6O_3N_4$:

Ber.:	C 24,66	H 4,11	N 38,35.
Gef.:	C 24,84	H 4,24	N 38,30.
	—	—	II N 38,03.

Das Amidin verpufft im Schmelzröhrchen bei 177°. Es ist sehr schwer löslich in Wasser (mit gelber Farbe). Läfst sich nicht daraus umkristallisieren, da es beim Kochen seiner wässerigen Lösung unter Ammoniakabspaltung Zersetzung erleidet. Ferner unlöslich in Aceton, Äther, Benzol, Alkohol. Löslich in Salzsäure und Kalilauge. Kristallform: Feine farblose Nädelchen, bei rascher Ausscheidung oft undeutlich. Reaktion neutral. Eigenschaften: Am charakteristischsten für den Körper ist seine Eisenchloridreaktion: in sehr verdünnter Lösung gibt er damit eine wunderschöne blauviolette Färbung, die rasch dunkler wird und über rot in olivgrün übergeht. Gegen Salzsäure ist sie ganz unbeständig. Silbersalz intensiv gelb. Der Körper reagiert mit salpetriger Säure: Ausführung des Versuchs wie beim gelben Amidoxim. Die hiebei entstehende Verbindung, der jedenfalls die Struktur der Isonitrosomalonamidinsäure zukommt

verpufft bei 283° im Schmelzröhrchen. Vorher allmähliche Schwarzfärbung.

24) Siehe unten.

Analyse:

0,1887 g Subst.: 0,1883 g CO_2, 0,0618 g H_2O.
0,1442 g Subst.: 40,4 ccm N (19°, 728 mm).

$C_3H_5N_3O_3$:

Ber.:	C 27,48	H 3,71	N 32,06.
Gef.:	C 27,22	H 3,66	N 31,37.

Feines farbloses Pulver, unter dem Mikroskop kleine Nadeln. Keine Eisenchloridreaktion. In Wasser sehr schwer löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, Verkohlung. Der Körper löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe, aus dieser Lösung wieder fällbar mit Salzsäure. In überschüssiger verdünnter Salzsäure löslich (Beweis für die Amidingruppe). Auch in Barytwasser löst er sich mit gelber Farbe. Kocht man mit Barytwasser, so tritt Ammoniakentwicklung ein und ein schön kristallisiertes weifses Baryumsalz fällt aus. Dasselbe verpufft in der Flamme.

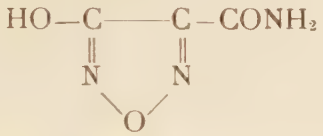
Cyanisonitrosoacethydroxamsäure.

Die für die Darstellung des im vorstehenden Kapitel beschriebenen Isonitrosomalonhydroxamsäureamidins benötigte Nefsche Säure wurde zuerst nach der Methode von Hefs [25]) dargestellt. Im Laufe der Arbeit habe ich aber gefunden, dafs sich die Nefsche Säure wesentlich bequemer auf folgendem Wege darstellen läfst. Man versetzt dazu Metafulminursäure mit wenig verdünnter Schwefelsäure in einer Glasschale. Die Metafulminursäure geht dabei allmählich in Lösung und wenn man nun im evakuierten Exsikkator eindampft, so kristallisiert in prächtig zentimetergrofsen Kristallen die reine Nefsche Säure in ausgezeichneter Ausbeute aus. Das so erhaltene Produkt zeigt nach dem Absaugen und Waschen mit eiskaltem Wasser den Zersetzungspunkt 118°. Es deckt sich in allen Eigenschaften mit den Angaben von Hefs. Die klaren Kristalle verwittern sowohl im Exsikkator als auch schon an der Luft rasch. Eine bisher nicht beschriebene Reaktion geht die Nefsche Säure mit Hydrazin

25) Hefs, Dissertation, München 1909, 131.

ein. Aus der konzentrierten wässerigen Lösung der beiden Körper kristallisiert sehr bald in tiefroten kurzen Nadeln, die beim Stehen heller werden, ein Körper aus, der sich aus Wasser umkristallisieren läfst und den Zersetzungspunkt 179° zeigt. Dieser von mir nicht näher untersuchte Körper reagiert neutral, löst sich in kaltem Wasser schwer, in Salzsäure und Natronlauge spielend; die farblose Lösung mit Natronlauge wird bald gelb und beim schwachen Erwärmen intensiv rot; diese Farbe bleibt auch beim Kochen bestehen. Mit Eisenchlorid gibt der Körper keine Reaktion, mit Silbernitrat ein flockiges, rosafarbiges Salz, dessen ammoniakalische Lösung bei leichtem Erwärmen intensiv reduziert wird.

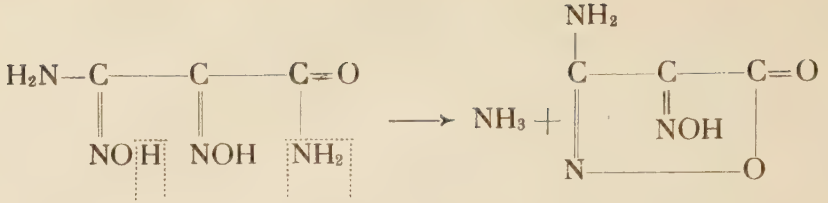
Isofulminursäure.



Bei anfänglichen Versuchen, die Isofulminursäure aus dem Filtrat der festen Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Formylchloridoxim nach dem Ansäuern durch Extraktion mit Äther im Soxhletapparat zu isolieren, wurde nach dem Eindampfen des Äthers als Hauptprodukt nicht Isofulminursäure, sondern ein anderer Körper erhalten. Der Rückstand liefs sich nämlich aus heifsem Wasser umkristallisieren und lieferte dabei orangegelbe Nadeln, die sich unter Bildung einer braunen Rauchwolke bei 158° im Schmelzpunktsröhrchen zersetzten. Diese Verbindung zeigt alle Eigenschaften des von Hefs[26]) auf anderem Wege erhaltenen Amidoisonitrosoisoxazolons. So liefert es ein scharlachrotes Silbersalz, dessen ammoniakalische Lösung beim Erwärmen nicht reduziert wird. Mit Eisenchlorid braune Färbung. Im Gegensatz zu seinem Doppelgänger, dem Oxyisonitrosoisoxazolonimid, wird es durch Ammoniak nicht verändert. Seine Bildung kommt wohl so zustande: Das Filtrat der festen Reaktionsmasse zwischen Ammoniak und Formylchloridoxim enthält der Hauptsache nach aufser Salmiak das beschriebene Amidamidoxim, aus dem unter den Bedingungen der Extraktion durch einfache Ammoniakabspaltung das Isoxazolon hervorgeht:

---

26) Hefs, Dissertation, München 1909, 142.



Die Isofulminursäure, deren Darstellung überhaupt kaum gelingt, wenn daneben andere Produkte vorhanden sind, kann auf folgenden Wegen erhalten werden:

1. Aus Oxyfurazancarbonamidin.

5 g der Verbindung werden mit 64 ccm Ammoniak 3 Stunden auf dem Wasserbad im Rundkolben mit Rückflufskühler erhitzt. Dann wird die Lösung eingeengt und zum Schluſs im Exsikkator zur Trockne eingedampft. Vom mit wenig Wasser gut verriebenen Rückstand wird abgesaugt. Das Ammoniaksalz wird in Salzsäure gelöst und die Lösung im Exsikkator eingedampft, wobei sich die Isofulminursäure (2 g) ausscheidet. Man saugt ab und wäscht vorsichtig mehrmals mit eiskaltem Wasser.

Analyse des Ammonsalzes:

0,1292 g Subst.: 0,1181 g CO_2, 0,0466 g H_2O.
0,1445 g Subst.: 49,6 ccm N (15°, 702 mm).

$C_3H_3N_3O_3 + NH_3$:

Ber.:	C 24,66	H 4,11	N 38,35.
Gef.:	C 24,93	H 4,03	N 37,58.

2. Aus Isonitrosomalonamidamidoxim.

5 g des Körpers werden mit 40 ccm Ammoniak und 10 ccm Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbad im Rundkolben mit Rückflufskühler erhitzt. Im übrigen wird wie oben verfahren. Ausbeute 1,5 g.

3. Aus Metafulminursäure-Soda s. u.

4. Aus Metafulminursäure s. β-Isofulminursäure.

5. Aus Formylchloridoxim und Ammoniak.

Dies ist die einfachste Methode zur Darstellung der Isofulminursäure. Eine Portion Formylchloridoxim (ca. 12 g entsprechend 24 g Knallsilber) wird wie oben mit Ammoniak umgesetzt. Wenn die

Abscheidung fester Produkte zu Ende ist, wird abgesaugt und gewaschen. Den Rückstand erhitzt man 3-4 Stunden mit 35 ccm Ammoniak auf dem Wasserbad (nach 20 Minuten vollständig klare rotbraune Lösung), engt dann ein und säuert nach dem Erkalten der Lösung mit Salzsäure an. Darauf wird im Exsikkator zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Diese Auszüge hinterlassen nach dem Eindampfen im Exsikkator 1,5 g sehr schöne, fast reine Isofulminursäure.

0,1628 g Subst.: 0,1672 g CO_2, 0,0350 g H_2O.
0,1352 g Subst.: 39 ccm N (17°, 723 mm).

$C_3H_3O_3N_3$:

Ber.:	C 27,91	H 2,32	N 32,56.
Gef.:	C 28,01	H 2,40	N 32,34.

Die auf die verschiedenen Weisen dargestellten Produkte von Isofulminursäure zeigen alle die folgenden Eigenschaften: Sie lassen sich sehr gut aus Wasser umkristallisieren und bilden so gereinigt drüsenartige Körner vom Smp. 202°. Die reine Isofulminursäure ist in heifsem Wasser aufserordentlich leicht löslich. Diese Lösung reagiert sauer auf Kongo- und Lackmus-Papier, gibt im Gegensatz zu Nefs Angabe nicht die geringste Eisenchloridreaktion, ist einbasisch und liefert ein schneeweifses Silbersalz, das sich aus heifsem Wasser umkristallisieren läfst. Dabei resultieren lange freiliegende prismatische Nadeln, die ziemlich selten zu einem Stern zusammentreten. Die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes wird auch beim Kochen nicht reduziert. Mit Sublimat, Kupferacetat, Bleiacetat, basischem Bleiacetat keine Niederschläge. Mit Baryumcarbonat oder Soda Kohlensäureentwicklung. Die Säure ist löslich in Alkohol und Aceton. Mit Kalilauge in der Wärme Ammoniakentwicklung, in der Kälte nicht. Sehr charakteristisch für die Isofulminursäure ist ihr schon von Ehrenberg beschriebenes, wetzsteinförmige Kristalle bildendes Baryumsalz, das in heifsem Wasser leicht löslich ist und aus der gesättigten Lösung nur sehr langsam herauskommt.

Isofulminursäure-Barytwasser.

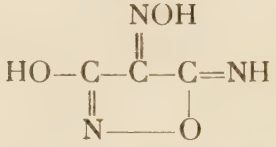
0,5 g Isofulminursäure (aus Ehrenbergschem Körper) wurden mit 30 ccm Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung auf dem Babotrichter im Rundkolben erhitzt. Es fielen 0,95 g oxy-

furazancarbonsaures Baryum aus, von dem abgesaugt wurde. Darauf wurde es mit 4 ccm Salzsäure versetzt und im Exsikkator eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert. Die beim Eindampfen des Alkohols resultierende Oxyfurazancarbonsäure war sofort an ihrer eisblumenartigen Kristallisation zu erkennen. Smp. 174°. Mischprobe mit Oxyfurazancarbonsäure aus Ehrenberg-Baryt 175°.

Metafulminursäure-Ammoniak.

Die Metafulminursäure wurde in einer grofsen Schale mit Ammoniak an der Luft stehen gelassen. Im übrigen war das Verfahren genau dasselbe wie mit Formylchloridoxim und führte auch zu denselben Resultaten.

Metafulminursäure-Soda. Oxyisonitrosoisoxazolonimid.



Die Metafulminursäure wurde zuerst nach der recht brauchbaren Methode von Hefs dargestellt. Im Laufe der Arbeit zeigte es sich, dafs sie viel bequemer und vielleicht noch reiner neben der Isocyanilsäure gewonnen werden kann.

Die Umsetzung mit Soda wurde folgendermafsen durchgeführt: Je 2 g Metafulminursäure werden mit 20 ccm Sodalösung (spez. Gewicht 1,10) in einem grofsen Reagenzglas oder einem kleinen Erlenmeyer auf dem Wasserbad auf ca. 60—70° so lange erhitzt, bis die Lösung tief dunkelrot geworden ist. Dann wird in Eis gekühlt und mit Salzsäure im Überschufs versetzt. Dabei fällt das Oxyisonitrosoisoxazolonimid sofort kristallinisch aus, während die Lösung sich grün färbt. Mehrere solcher Portionen wurden gemeinsam abgesaugt und mit Wasser, Alkohol, schliefslich Äther gewaschen (die Waschwasser wurden getrennt aufgefangen). Die grünen Filtrate wurden zusammen im Exsikkator über Ätzkali und Schwefelsäure eingedampft. Aus 5 g Metafulminursäure erhält man so etwa 2 g Oxyisonitrosoisoxazolonimid. Bei kürzerem Erwärmen mit Soda ist die Ausbeute wesentlich geringer, aber das Produkt dafür reiner. Das reinste Präparat zeigte den Zersetzungspunkt 143°. Erwärmt man

zu lange, so fällt beim Ansäuern überhaupt nichts mehr aus (die Lösung wird dabei farblos). Die Analyse des Präparats vom Zersetzungspunkt 143° ergab:

0,1235 g Subst.: 0,1267 g CO_2, 0,0267 g H_2O.

$C_3H_3O_3N_3$:

Ber.: C 27,91 H 2,32.
Gef.: C 27,98 H 2,41.

Eine Stickstoffbestimmung eines unreinen Präparats ergab:

0,1031 g Subst.: 29 ccm N (19°, 728,5 mm).

$C_3H_3O_3N_3$:

Ber.: N 32,56. Gef.: N 31,50.

Es gelang nicht, die unreinen Produkte durch Kristallisation reiner zu bekommen, da der Körper in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Er bildet ein orangerotes Pulver, das in der Flamme auf dem Spatel schwach verpufft, mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Silbernitrat ein rotes flockiges Salz gibt. Das Isoxazolon löst sich in Soda und Ammoniak mit tiefroter Farbe.

Das grüne Filtrat vom orangen Körper (die Färbung geht nicht in Äther) schied, als es bis auf etwa 40 ccm eingedampft war, Isofulminursäure aus, von der abgesaugt wurde (ca. 2 g). Dieselbe läßt sich sehr schön aus Wasser umkristallisieren, ist dann fast farblos und zersetzt sich bei 202° im Schmelzröhrchen unter Gasentwicklung.

0,1779 g Subst.: 0,1843 g CO_2, 0,0395 g H_2O.
0,1928 g Subst.: 57,6 ccm N (19°, 715 mm).

$C_3H_3O_3N_3$:

Ber.: C 27,91 H 2,32 N 32,56.
Gef.: C 28,25 H 2,48 N 32,85.

Analyse und alle Reaktionen stimmen mit der Isofulminursäure überein. Aus dem Filtrat der Isofulminursäure konnten noch weitere 1,5 g gewonnen werden.

Erwärmt man bei der Darstellung des Isoxazolons nur sehr kurz, so enthält das Filtrat hauptsächlich die Nefsche Säure.

Oxyisonitrosoisoxalonimid und Ammoniak.

Läßt man den orangen Körper mit überschüssigem Ammoniak an der Luft in einer Schale stehen, so tritt bald reichliche Kristallisa-

tion auf. Nach 3 Stunden wird von den prächtig rotgelben Kristallmassen abgesaugt. Mit Soda auf dem Uhrglas entwickelte eine Probe davon Ammoniak. Es liegt also ein Ammonsalz vor. Läfst man die Kristalle an der Luft liegen, so werden sie rasch weifs, indem das Salz in Ammoniak und Isonitrosomalonhydroxamsäureamidin zerfällt. Der Körper deckt sich in allen Eigenschaften mit dem auf dem obigen Wege erhaltenen Produkt.

Oxyisonitrosoisoxazolonimid und Salzsäure.

Dampft man das Isoxazolon mit Salzsäure im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure und Ätzkali ein, so resultiert ein schmieriger Rückstand. Knetet man denselben mit Äther gut durch, so wird er schneeweifs und ziemlich fest. Dieses Produkt wurde mit absolutem Alkohol und einer kleinen Menge Äther extrahiert und vom ungelösten Salmiak (mit Kalilauge Ammoniakentwicklung) abfiltriert. Die alkoholische Lösung kristallisierte zum Teil sehr schön beim Eindampfen. Die Kristallmasse gibt blutrote Eisenchloridreaktion und mit Kupferacetat einen olivgrünen Niederschlag. Mit Barytwasser entsteht zunächst ein weifser Niederschlag, der sich beim Umschütteln der Lösung unter intensiver Gelbfärbung infolge Bildung eines sauren Salzes sofort wieder löst. Erst auf weiteren Zusatz von Barytwasser fällt das hellgelbe neutrale Salz. Das getrocknete Baryumsalz verpufft lebhaft in der Flamme. Die Eigenschaften der vorliegenden Verbindung und ihres Baryumsalzes stimmen mit den Angaben von Wieland und Gmelin[27]) über Isonitrosomalonhydroxamsäure überein. Eine Baryumbestimmung des Salzes ergab folgendes Resultat:

0,3990 g Subst. gaben 0,3224 g Baryumsulfat, entsprechend 0,1898 g Baryum.

$C_3H_2N_2O_5Ba$:

Ber.: 48,75. Gef.: 47,56.

Die Reindarstellung der Säure wurde nicht angestrebt, da ihre unerquicklichen Eigenschaften eine grofse Menge Material verlangt hätten und da ihr Nachweis auch so genügend scharf geführt werden konnte.

27) Ann. d. Chem. 367, 70 (1909).

β-Isofulminursäure.

Läfst man die wasserhaltige Metafulminursäure längere Zeit in einem verschlossenen Gefäfs stehen, so wird sie allmählich intensiv gelb und schmierig. Dabei tritt heftiger Geruch nach Blausäure auf. Nach langem Stehen (3 Monate) wird sie wieder fest. Das resultierende gelbe Produkt wurde mehrere Male vorsichtig aus Wasser umkristallisiert und zeigte so gereinigt den Smp. 202°. Diese Verbindung deckt sich in allen Eigenschaften mit der Ehrenbergschen Isofulminursäure und ist identisch mit ihr. Eine Mischprobe beider Verbindungen zeigte den Smp. 201°. Ihr Baryumsalz wurde in den ganz charakteristischen wetzsteinförmigen Kristallen erhalten, desgleichen das aus Wasser umkristallisierte Silbersalz in prismatischen Nadeln.

Dagegen kommen der von Ulpiani aus Furoxandicarbonamid und Ammoniak erhaltenen, von ihm fälschlicher Weise mit Isofulminursäure identisch gehaltenen Verbindung wesentlich andere Eigenschaften zu. Sie wurde von mir nach den Angaben Ulpianis dargestellt. Im Gegensatz zur Isofulminursäure kristallisiert sie in sehr schönen filigranartig geordneten Nadeln, die unter dem Mikroskop wie breite zerrissene Platten aussehen. Ihr Baryumsalz ist in heifsem Wasser sehr leicht löslich und kommt beim Erkalten sofort wieder in dichtem Kristallkonglomerat (Blättern oder Schuppen) heraus, wobei die Lösung erstarrt. Das Silbersalz läfst sich aus Wasser umkristallisieren, es ist in heifsem Wasser wesentlich leichter löslich, als das isofulminursaure Silber und bildet sternförmig gruppierte Lanzetten.

Die freie Säure besitzt den Smp. 212°. Eine Mischprobe mit der Isofulminursäure ergab 186°.

Isocyanilsäure.

Je 50 g Quecksilber werden nach der Methode von Lobry de Bruyn[28]) in Knallquecksilber[29]) übergeführt. Dasselbe wird in

---

28) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1370.

29) Gibt man zu Knallquecksilber wenig Wasser, festes Nntriumnitrit und konzentrierte Salzsäure, so tritt heftige Reaktion ein und die Lösung färbt sich intensiv grün. Von Äther wird die grüne Verbindung, der vielleicht die Konstitution des Nitrosoformylchloridoxims $\begin{matrix}Cl\\ON\end{matrix}>C{=}NOH$ zukommt, sehr leicht aufgenommen.

ca. 100 g Wasser suspendiert und unter starker Kühlung und tüchtigem Rühren durch allmählichen Zusatz von zerkleinertem Natriumamalgam in die Natriumverbindung übergeführt. Zum Schluſs schüttelt man die fast klare aber grüngefärbte Lösung samt dem Quecksilber in einer Stöpselflasche bis eine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelammon nicht mehr geschwärzt wird (evtl. werden noch einige Stückchen Natriumamalgam zugegeben). Dann wird das Quecksilber in einem Scheidetrichter abgelassen und die Knallnatriumlösung in 70 g Salpetersäure (spez. Gew. 0,4) unter intensiver Kühlung so langsam zugetröpfelt, daſs die Temperatur der Lösung nicht über -12^0 steigt. Wenn alle Salpetersäure zugetröpfelt ist, findet in der stets stark gekühlten Lösung Ausscheidung von Metafulminursäure statt. Von derselben wird nach ca. einer Stunde rasch abgesaugt und das Filtrat noch mehrere Stunden gut gekühlt. Allmählich findet in demselben Ausscheidung von Isocyanilsäure in schönen groſsen, kaum gefärbten hexagonalen, quarzähnlichen Kristallen statt. Die Ausbeute an Metafulminursäure beträgt ca. 10—11 g, die an Isocyanilsäure ca. 3 g. Die ausgeführten Bedingungen müssen streng eingehalten werden, namentlich was Kühlung und Konzentration anbelangt.

Die Isocyanilsäure ist in heiſsem Wasser sehr schwer löslich, läſst sich aber aus viel Wasser umkristallisieren. Das reine Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 162^0 zu einer braunen Flüssigkeit. Seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und reagiert nur äuſserst schwach auf Lackmuspapier. Mit Barytwasser entsteht in der Kälte keine Fällung, beim Kochen dagegen bildet sich ein dunkles, grünbraunes Pulver, das mit Salzsäure auf dem Uhrglas einen schönroten Körper liefert. Dieser gibt mit Barytwasser wieder das dunkle Salz, das in der Flamme unter Knall verpufft. Mit Silbernitrat gibt die Isocyanilsäure erst auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak vorübergehend einen intensiv gelben flockigen Niederschlag, der aber sofort weiſs wird und unter dem Mikroskop in herrlich kugelartig gruppierten Nädelchen erscheint. Das Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak; diese Lösung wird auch beim Erhitzen nicht reduziert. Mit Kupferacetat wird die wässerige Lösung der Isocyanilsäure grasgrün, Fällung tritt aber erst auf Zusatz einer Spur von Ammoniak ein. Es scheidet sich dabei ein hellgelbes Kupfersalz aus, das im Überschuſs von Ammoniak wieder gelöst wird.

Das Kaliumsalz der Isocyanilsäure, erhalten aus der Isocyanilsäure und alkoholischem Kali, kristallisiert auf Zusatz von etwas

Äther in schönen hellgelben Drusen. Das Salz verpufft äufserst lebhaft in der Flamme, gibt frisch dargestellt mit Essigsäure wieder die freie Isocyanilsäure, erleidet aber bei längerem Aufbewahren unter allmählicher Braunfärbung Zersetzung.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der Isocyanilsäure in Eisessig ergab:

I. 42,7460 g Eisessig, 0,10 g Subst. $\triangle = 0{,}062^0$.
II. 42,7460 g Eisessig, 0,20 g Subst. $\triangle = 0{,}116^0$.

Berechnetes Molekulargewicht für $C_3H_3O_3N_3$: 129.
Gef.: I. 146 II. 155.

Spaltung der Isocyanilsäure mit Salzsäure.

0,5 g Isocyanilsäure wurden mit einigen Kubikzentimeter Salzsäure im Druckrohr 2½ Stunden auf 100—120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs zeigte sich im Innern starker Druck, herrührend von Kohlensäuregas (nachgewiesen durch Einleiten in Barytwasser). Die bis auf einige ausgeschiedene Kristalle von salzsaurem Hydroxylamin klare Flüssigkeit wurde in einer Glasschale auf dem Wasserbad eingedampft. Rückstand 0,65 g. In seiner wässerigen Lösung konnte Hydroxylamin (Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung wurden stark reduziert), Ammoniak (mit Kalilauge) und Oxalsäure (mit Barytwasser) nachgewiesen werden.

Isocyanilsäure-Kalilauge.

Je 0,5 g Isocyanilsäure wurden mit ca. 2 ccm Wasser und 6 ccm Kalilauge (1:1) in einem grofsen Reagenzglas versetzt und so lange unter tüchtigem Schütteln vorsichtig erhitzt, bis die Lösung über einen zunächst braungrünen Ton eine tief carmoisinrote Farbe angenommen hatte. Es tritt hiebei eine heftige Reaktion ein, die von Ammoniakentwicklung begleitet wird.[30]) Die abgespaltene Ammo-

---

30) Dafs bei der Reaktion kein anderes Gas sich entwickelt, ergab folgender Versuch: 0,3 g Isocyanilsäure wurden mit Kalilauge, die mit Paraffin überschichtet wurde, in einem grofsen Reagenzglas im Kohlensäurestrom erhitzt. Das Reagenzglas war einerseits mit einem Azotometer (gefüllt mit Kalilauge), andererseits mit einem Kohlensäureapparat verbunden. Erst nachdem alle Luft aus den Apparaten verdrängt war, wurde erhitzt. In das Azotometer ging aufser Kohlensäure, die von der Lauge absorbiert wurde, kein Gas über.

niakmenge ist jedoch, wie eine quantitative Bestimmung ergab, aufserordentlich gering: 1,29 g Isocyanilsäure entwickelten nur 12 mg Ammoniak. Sowie der stark blaustichige Ton erreicht ist, mufs das Erhitzen unterbrochen und am besten gleich gekühlt werden. Je drei solcher Portionen wurden in einem Erlenmeyer mit ca. ¼ Liter Alkohol versetzt, öfters tüchtig durchgeschüttelt und in Eis gestellt. Das carmoisinrote Kaliumsalz setzt sich innerhalb einiger Stunden in festen Krusten an den Gefäfswänden an, die Flüssigkeit kann dann leicht abgegossen und der Rückstand tüchtig mit viel Alkohol ausgewaschen werden. Zum Schlufs wird Kolben samt Inhalt im evakuierten Exsikkator vollständig getrocknet. Ausbeute aus 1,29 g Isocyanilsäure 1,7 g Kaliumsalz (wenig Kaliumcarbonat enthaltend).

Um zu der dem Kaliumsalz zugrunde liegenden freien Verbindung zu kommen, verfährt man am besten folgendermafsen: Die getrockneten Krusten des Salzes werden in sehr wenig Wasser gelöst und die Lösung in ein grofses Reagenzglas filtriert, indem man sie unter Eiskühlung vorsichtig mit ca. 15 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei kristallisiert sofort die tiefpurpurrote Säure aus, von der alsbald abgesaugt wird.

I. 0,1176 g Subst.: 0,1109 g CO_2, 0,0373 g H_2O.
0,1470 g Subst.: 38,4 ccm N (18^0, 712 mm).
II. 0,1402 g Subst.: 0,1334 g CO_2, 0,0419 g H_2O.
III. 0,1021 g Subst.: 0,0958 g CO_2, 0,0320 g H_2O.
0,0507 g Subst.: 13,2 ccm N (19^0, 716 mm).

$C_6H_{10}O_8N_6$:

Ber.:	C 24,48	H 3,40	N 28,58.
Gef.:	I. C 25,72	H 3,55	N 28,73.
Gef.:	II. C 25,95	H 3,34	—
Gef.:	III. C 25,59	H 3,50	N 28,67.

Wie man sieht, weicht der Gehalt an Kohlenstoff stark von dem berechneten Wert ab. Ich möchte daher den Übergang der Isocyanilsäure in die rote Reihe nur mit Vorbehalt formulieren.

Eigenschaften: Beim Fällen mit Salzsäure fällt die Verbindung häufig anfangs gelatinös, wird aber bald pulvrig kristallin. Unter dem Mikroskop lassen diese Kristalle keine bestimmte Form erkennen. Sie verpuffen bei 122^0 unter leichtem Knall im Schmelzröhrchen. Eine Reinigung der Säure durch Umkristallisieren scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit ihrer Lösung beim Erwärmen. In Chloroform

und Essigsäure ist die Verbindung schwer, in Alkohol und Wasser in der Hitze leicht löslich. Ihre wässerige Lösung reagiert kräftig sauer gegen Kongo- und Lackmus-Papier, entwickelt mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat Kohlensäure und beim Kochen für sich Stickstoff (letzterer Versuch wurde im Kohlensäurestrom ausgeführt und der entwickelte Stickstoff im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. 0,1 g gaben 4 ccm Stickstoff). Mit Eisenchlorid braunrote Färbung. Mit Silbernitrat liefert die Säure ein fast schwarzes flockiges Salz, das sich in Ammoniak mit auffallend schöner tiefvioletter Farbe löst (komplexe Verbindung). Beim Stehen scheidet diese Lösung schon in der Kälte metallisches Silber aus.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure wird die rote Lösung der Säure allmählich grün, dann farblos. Beim Schütteln dieser Lösung an der Luft kehrt die rote Farbe sofort wieder zurück.

Beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad war in dem Rückstand Oxalsäure als Baryumoxalat nachzuweisen.

Erhitzt man die Isocyanilsäure mit Kalilauge länger als oben beschrieben, so verschwindet der blaue Ton der Lösung zunächst, wird rein rot und schliefslich farblos. Daraus läfst sich durch Ansäuern und Eindampfen ein kaum gefärbter Körper gewinnen, der in der Flamme heftig verpufft, ein weifses Silbersalz liefert, dessen ammoniakalische Lösung beim Erwärmen nicht reduziert wird und der eine allmählich eintretende Rotfärbung mit Eisenchlorid gibt. Er ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich und läfst sich nicht daraus umkristallisieren.

Dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim ebenfalls Spuren eines Isocyanilsäurederivats entstehen und ihre Isolierung wurde oben erwähnt. Die Verbindung liefert beim Erhitzen mit Kalilauge die charakteristische Färbung genau so wie die Isocyanilsäure selbst. Auch läfst sich aus der alkalischen Lösung das Salz mit Alkohol niederschlagen und geht mit Salzsäure in die purpurrote Säure über. Bei längerem Erhitzen des Derivates mit Kalilauge verschwindet die carmoisinrote Färbung wieder. In seinen sonstigen Eigenschaften weicht das Derivat beträchtlich von der Isocyanilsäure ab. Es ist in Wasser noch schwerer löslich, läfst sich aber daraus umkristallisieren und resultiert dann in schönen breiten bräunlichen Nadeln, die nach dem Absaugen schwach rosa gefärbte perlmutterglänzende Schuppen bilden. Die wässerige Lösung ist gelb, reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid intensive, braunrote Färbung, die mit Salzsäure sofort verschwindet. Mit Silbernitrat

entsteht ein orangegelbes Salz, das sich in Ammoniak löst. Diese Lösung wird beim Erwärmen reduziert. In der Kälte liefert die Verbindung mit Barytwasser ein unlösliches gelbes Salz, das nach dem Trocknen in der Flamme unter Knall verpufft. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein dunkles, ebenfalls in der Flamme heftig verpuffendes Salz.

0,1835 g Subst.: 0,1719 g CO_2, 0,0487 g H_2O.
0,1159 g Subst.: 31,2 ccm N (20^0, 719 mm).

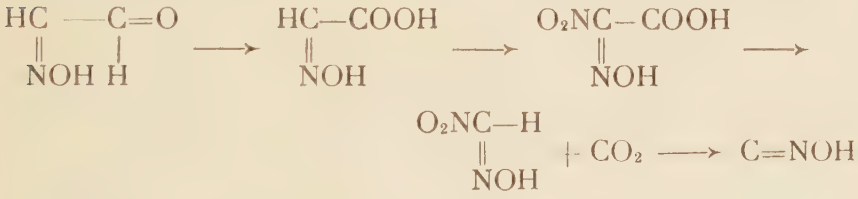
$C_6H_6O_6N_6 + H_2O$:

Ber.:	C 26,08	H 2,89	N 30,43.
Gef.:	C 25,55	H 2,96	N 29,67.

Über die Konstitution dieser Verbindung lassen sich auf Grund der vorliegenden Untersuchungen sichere Angaben noch nicht machen.

Anhang.

So viel auch schon über die Knallsäure gearbeitet wurde, so ist doch der ihrer gewöhnlichen Darstellung aus Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol zugrunde liegende komplizierte Mechanismus noch nicht völlig aufgeklärt. Nach Wieland[31]) bildet bei dem Prozefs der Isonitrosoacetaldehyd eine wichtige Zwischenstufe. Aus ihm soll die Knallsäure dann weiter auf dem durch folgendes Formelbild veranschaulichten Wege zustande kommen:

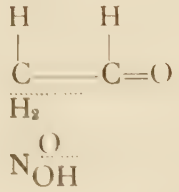


Um diese Vermutung experimentell zu stützen, hatte ich die Absicht, den Isonitrosoacetaldehyd darzustellen, um ihn durch Einwirkung von Salpetersäure und Silbernitrat in Knallsilber überzuführen. Wenn auch das Ziel nur in unbefriedigender Weise erreicht wurde, so seien doch die in dieser Richtung angestellten Versuche nebst einigen positiven Resultaten, die sie zeitigten, im folgenden angeführt.

Claisen hat gezeigt, dafs ungesättigte radikale wie C=O benachbarte Methylgruppen in der Art reaktionsfähig machen, dafs diese unter dem Einfluss von salpetriger Säure durch die Oximgruppe

31) Die Knallsäure. Sammlung chem. und chem. techn. Vortr. Bd. XIV.

substituiert werden können. Ich versuchte deshalb unter den verschiedensten Bedingungen auf eine Ätherlösung von Acetaldehyd Äthyl-Nitrit bei Gegenwart von Äthylat oder Natriumdraht einwirken zu lassen,



konnte jedoch auf diesem Wege nur äufserst unreine Produkte von Isonitrosoacetaldehyd gewinnen. Wenn sich diese nun auch mit Silbernitrat und Salpetersäure zum Teil in Knallsilber überführen liefsen, so kommt doch diesen Versuchen im oben skizzierten Sinne wegen der Unreinheit des zugrunde liegenden Materials keine ausschlaggebende Bedeutung zu.

Die Vermutung, dafs vielleicht die CH_2-Gruppe des Phenylacetaldehyds infolge stärkerer Acidität der benachbarten Gruppen der Reaktion mit Nitrit zugänglicher sei, bestätigte sich nicht.

Dasselbe negative Ergebnis zeigte ein Versuch mit Benzoylacetaldehyd. Wohl aber läfst sich der Benzolacetaldehyd selbst mit Silbernitrat und Salpetersäure in Knallsilber überführen.

Dagegen gelang die Darstellung halbwegs reinen Phenylnitroacetaldehyds (als Natriumsalz):

2,4 g Phenylacetaldehyd und 1,82 g Äthylnitrat wurden in Äther gelöst und unter Wasserausschlufs 1,36 g feinpulverisiertes Äthylat zugegeben. Es scheidet sich dabei ein hellgelber Körper aus, von dem abgesaugt wird. Dieses Produkt läfst sich aus Wasser umkristallisieren und ergab dann folgendes Analysenresultat:

0,0797 g Subst. gaben 0,0354 g Na_2SO_4.
0,0642 g Subst. gaben 4,4 ccm N (16^0, 723 mm).

$C_8H_7O_3N$:

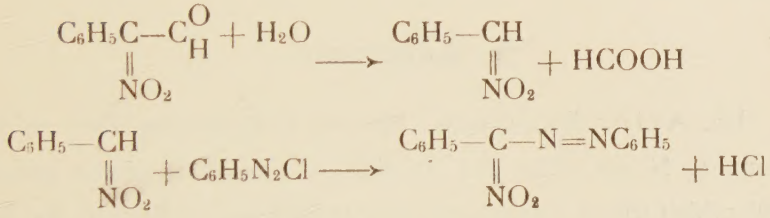
Ber.: Na 12,30.	Ber.: N 7,48.
Gef.: Na 14,40.	Gef.: N 7,70.

Das Produkt läfst sich mit Diazoniumchlorid kuppeln (Ausführung nach Holleman[32]). Man erhält so ein braunes Öl, das allmählich erstarrt und dann aus Alkohol umkristallisiert, schöne braune Blättchen bildet. Smp. 102°. Ausbeute aus 2 g Phenylnitroacetaldehydnatrium 0,9 g. Dieses Kupplungsprodukt ist Benzolazophenylnitromethan und zeigt alle von Holleman[32]) angegebenen Eigenschaften.

0,2082 g Subst.: 32,2 ccm N (16,5°, 723 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_3$:

Ber.: N 17,42. Gef.: N 17,28.



32) Rec. chim. d. P. B. 13, 408.

Lebenslauf.

Ich, Artur Baumann, bin am 1. Dezember 1885 zu Heilbronn a. N. als Sohn des Apothekers Gustav Baumann geboren. 1905 erhielt ich am Karlsgymnasium Heilbronn das Zeugnis der Reife. Von 1906 ab besuchte ich die Universität München.